

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号
特開2003-301048
(P2003-301048A)

(43) 公開日 平成15年10月21日 (2003.10.21)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード* (参考)
C 0 8 J 5/04	C E Z	C 0 8 J 5/04	C E Z 4 F 0 7 1
C 0 4 B 35/80		5/00	C E R 4 F 0 7 2
35/83		C 2 2 C 49/14	4 G 1 3 2
C 0 8 J 5/00	C E R	H 0 5 K 7/20	F 4 K 0 2 0
C 2 2 C 49/14		C 0 8 L 101:00	5 E 3 2 2
審査請求 未請求 請求項の数 8 O L (全 10 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願2002-108213(P2002-108213)

(22) 出願日 平成14年4月10日 (2002.4.10)

(71) 出願人 00023/020

ポリマテック株式会社

東京都中央区日本橋本町4丁目8番16号

(72) 発明者 飛田 雅之

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック株式会社R&Dセンター内

(72) 発明者 下山 直之

東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテック株式会社R&Dセンター内

(74) 代理人 100068755

弁理士 恩田 博宣 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 熱伝導性成形体

(57) 【要約】 (修正有)

【課題】 優れた熱伝導性を有する熱伝導性成形体を提供する。

【解決手段】 炭素短繊維がマトリックス中に一定方向に配向した熱伝導性成形体において、炭素短繊維の配向方向に沿ってX線を照射したときのX線回折図における炭素の(110)面の回折ピークの強度 $I_{(110)}$ と(002)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ との比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ が1.0以下であることを特徴とする。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 炭素短繊維がマトリックス中に一定方向に配向した熱伝導性成形体において、炭素短繊維の配向方向に沿ってX線を照射したときのX線回折図における炭素の(110)面の回折ピークの強度 $I_{(110)}$ と(002)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ との比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ が1以下であることを特徴とする熱伝導性成形体。

【請求項2】 炭素短繊維を、磁場、静電植毛又は電場によって一定方向に配向させたことを特徴とする請求項1に記載の熱伝導性成形体。

【請求項3】 炭素短繊維の配向方向に沿ってX線を照射したときのX線回折図における炭素の(110)面の回折ピークの強度 $I_{(110)}$ と(002)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ との比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ が1以下であることを特徴とする請求項1又は請求項2に記載の熱伝導性成形体。

【請求項4】 炭素短繊維の繊維軸方向における熱伝導率が、 $200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上であることを特徴とする請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の熱伝導性成形体。

【請求項5】 マトリックスが、高分子マトリックス、金属マトリックス、セラミックマトリックス又は炭素マトリックスであることを特徴とする請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の熱伝導性成形体。

【請求項6】 高分子マトリックスを構成するマトリックス材料が、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、硬化性樹脂及び架橋ゴムから選ばれる少なくとも一種であることを特徴とする請求項5に記載の熱伝導性成形体。

【請求項7】 炭素短繊維の含有量が、マトリックスを構成するマトリックス材料100重量部に対して5～400重量部であることを特徴とする請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の熱伝導性成形体。

【請求項8】 炭素短繊維の配向方向における熱抵抗値が、 $0.3^\circ\text{C}/\text{W}$ 以下であることを特徴とする請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の熱伝導性成形体。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、電子機器において電子部品から発生する熱を効率的に外部へ放散させるために用いられる熱伝導性成形体に関するものである。

【0002】

【従来の技術】従来、マトリックス中に炭素短繊維が分散された成形体は、良好な熱伝導性を有することから、電子機器において電子部品から発生する熱を効率的に外部へ放散させるために用いられている。こうした成形体としては、例えば、特開平5-222620号公報には特定の断面構造を有するピッチ系炭素短繊維が分散された成形体、特開平9-283955号公報には特定のアスペクト比を有する黒鉛化炭素短繊維が分散された成形

体が開示されている。

【0003】また、次に挙げる各公報には、炭素短繊維が高分子マトリックス中に一定方向に配向した成形体が開示されている。特開平4-173235号公報、特開平10-330502号公報、特開平11-46021号公報、特開平11-302545号公報、特開2000-195998号公報、特開2000-281802号公報、特開2001-139833号公報、特開2001-353736号公報。

【0004】さらに、特開平11-97593号公報、特開平11-199949号公報には、炭素短繊維が金属マトリックス中に一定方向に配向した成形体が開示されている。

【0005】

【発明が解決しようとする課題】ところが、上記各公報で開示される成形体の熱伝導性は、必ずしも満足いくものでなく、これらの成形体では、高性能化に伴って発熱量がますます増大している昨今の電子機器において十分な放熱効果を奏し得ないことから、さらなる熱伝導性の向上が求められている。

【0006】本発明は、上記のような従来技術に存在する問題点に着目してなされたものである。その目的とするところは、優れた熱伝導性を有する熱伝導性成形体を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】本発明者は、炭素短繊維がマトリックス中に分散された熱伝導性成形体の微細構造や特性を様々な観点から鋭意研究した結果、特定のX線回折パラメータを有する熱伝導性成形体が、優れた熱伝導性を有することを見出し、本発明を完成した。

【0008】すなわち、請求項1に記載の発明は、炭素短繊維がマトリックス中に一定方向に配向した熱伝導性成形体において、炭素短繊維の配向方向に沿ってX線を照射したときのX線回折図における炭素の(110)面の回折ピークの強度 $I_{(110)}$ と(002)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ との比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ が1以下であることを要旨とする。

【0009】請求項2に記載の発明は、請求項1に記載の熱伝導性成形体において、炭素短繊維を、磁場、静電植毛又は電場によって一定方向に配向させたことを要旨とする。

【0010】請求項3に記載の発明は、請求項1又は請求項2に記載の熱伝導性成形体において、炭素短繊維の配向方向に沿ってX線を照射したときのX線回折図における炭素の(110)面の回折ピークの強度 $I_{(110)}$ と(002)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ との比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ が1以下であることを要旨とする。

【0011】請求項4に記載の発明は、請求項1から請求項3のいずれか一項に記載の熱伝導性成形体において、炭素短繊維の繊維軸方向における熱伝導率が、 20

0W/m・K以上であることを要旨とする。

【0012】請求項5に記載の発明は、請求項1から請求項4のいずれか一項に記載の熱伝導性成形体において、マトリックスが、高分子マトリックス、金属マトリックス、セラミックマトリックス又は炭素マトリックスであることを要旨とする。

【0013】請求項6に記載の発明は、請求項5に記載の熱伝導性成形体において、高分子マトリックスを構成するマトリックス材料が、熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、硬化性樹脂及び架橋ゴムから選ばれる少なくとも一種であることを要旨とする。

【0014】請求項7に記載の発明は、請求項1から請求項6のいずれか一項に記載の熱伝導性成形体において、炭素短繊維の含有量が、マトリックスを構成するマトリックス材料100重量部に対して5～400重量部であることを要旨とする。

【0015】請求項8に記載の発明は、請求項1から請求項7のいずれか一項に記載の熱伝導性成形体において、炭素短繊維の配向方向における熱抵抗値が、0.3℃/W以下であることを要旨とする。

【0016】

【発明の実施の形態】以下、本発明を、熱伝導性シートに具体化した実施形態について説明する。本実施形態の熱伝導性シートは、炭素短繊維が高分子マトリックス中に分散されてなる。この熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維は、熱伝導性シートの厚み方向に配向されている。また、炭素短繊維の配向方向、すなわち熱伝導性シートの厚み方向に沿ってX線を照射したときのX線回折図における炭素の(110)面の回折ピークの強度 $I_{(110)}$ と(002)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ との比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ は、10以下である。この回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ は、1以下が好ましく、0.2以下がより好ましい。ただし、比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ は、通常0.01以上の値をとる。なお、炭素繊維の場合、(110)面は、基底面(c面)に相当する(002)面に対して直交し、繊維軸方向に平行している。そのため、回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ は、熱伝導性シートにおける炭素短繊維の配向の度合いを示す指標となる。

【0017】熱伝導性シートの硬度は、用途に応じて適宜設定することが好ましいが、一般にはショアーA硬度で70以下が好ましく、ショアーA硬度で40以下がより好ましく、アスカーC硬度で30以下が特に好ましい。

【0018】熱伝導性シートの厚みは、下限については20μm以上が好ましく、100μm以上がより好ましい。一方、上限については10mm以下が好ましく、5mm以下がより好ましい。

【0019】熱伝導性シートの厚み方向における熱抵抗値は、0.3℃/W以下が好ましい。ここで、熱伝導性

シートに含まれている炭素短繊維について説明する。

【0020】炭素短繊維の種類は特に限定されないが、好ましいものとしては黒鉛化炭素短繊維が挙げられる。黒鉛化炭素短繊維の具体例としては、熔融紡糸、不融炭化、炭化の各工程を経て得られるビッチ系又はメソフェーズビッチ系の炭素繊維を2000℃以上の高温で熱処理して黒鉛化したものが挙げられる。またその他には、ポリイミド繊維、芳香族ポリアミド繊維、ポリベンザゾール繊維などの剛直な有機高分子繊維を2000℃以上の高温で熱処理して得られる黒鉛化炭素短繊維、あるいは気相成長法によって得られる黒鉛化炭素短繊維などが挙げられる。

【0021】炭素短繊維の平均直径は、下限については5μm以上が好ましく、上限については20μm以下が好ましい。炭素短繊維の平均長さは、下限については5μm以上が好ましく、上限については800μm以下が好ましい。

【0022】炭素短繊維の繊維軸方向における熱伝導率は、200W/m・K以上が好ましく、400W/m・K以上がより好ましく、1000W/m・K以上が特に好ましい。

【0023】熱伝導性シート中に含まれる炭素短繊維の量は、下限については高分子マトリックスを構成するマトリックス材料100重量部に対して5重量部以上が好ましい。一方、上限についてはマトリックス材料100重量部に対して400重量部以下が好ましく、200重量部以下がより好ましい。

【0024】次に、熱伝導性シートにおける高分子マトリックスを構成するマトリックス材料について説明する。マトリックス材料の種類については特に限定されないが、好ましいものとしては熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、硬化性樹脂及び架橋ゴムから選ばれる少なくとも一種が挙げられる。高分子マトリックスを構成するマトリックス材料の種類数は、一であっても二以上であってもよく、二以上のものが複合化されたポリマーアロイであってもよい。

【0025】マトリックス材料としての熱可塑性樹脂の具体例としては、ポリエチレン、ポリプロピレン、エチレン-プロピレン共重合体などのエチレン-α-オレフィン共重合体、ポリメチルペンテン、ポリ塩化ビニル、ポリ塩化ビニリデン、ポリ酢酸ビニル、エチレン-酢酸ビニル共重合体、ポリビニルアルコール、ポリアセタール、ポリフッ化ビニリデンやポリテトラフルオロエチレンなどのフッ素樹脂、ポリエチレンテレフタレート、ポリブチレンテレフタレート、ポリエチレンナフタレート、ポリスチレン、ポリアクリロニトリル、スチレン-アクリロニトリル共重合体、ABS樹脂、ポリフェニレンエーテル、変性ポリフェニレンエーテル、脂肪族ポリアミド類、芳香族ポリアミド類、ポリアミドイミド、ポリメタクリル酸及びそのエステル、ポリアクリル酸及び

そのエステル、ポリカーボネート、ポリフェニレンスルフィド、ポリサルホン、ポリエーテルサルホン、ポリエーテルニトリル、ポリエーテルケトン、ポリケトン、液晶ポリマー、シリコン樹脂、アイオノマーなどが挙げられる。

【0026】マトリックス材料としての熱可塑性エラストマーの具体例としては、スチレン-ブタジエン共重合体及びスチレン-イソプレングム共重合体並びにそれらの水添ポリマーなどのスチレン系熱可塑性エラストマー、オレフィン系熱可塑性エラストマー、塩化ビニル系熱可塑性エラストマー、ポリエステル系熱可塑性エラストマー、ポリウレタン系熱可塑性エラストマー、ポリアミド系熱可塑性エラストマーなどが挙げられる。

【0027】マトリックス材料としての硬化性樹脂の具体例としては、エポキシ樹脂、ポリイミド、ビスマレイミド樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、フェノール樹脂、不飽和ポリエステル、ジアリルフタレート樹脂、シリコン樹脂、ポリウレタン、ポリイミドシリコン、熱硬化型ポリフェニレンエーテル、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテルなどが挙げられる。

【0028】マトリックス材料としての架橋ゴムの具体例としては、天然ゴム、ブタジエンゴム、イソプレングム、ニトリルゴム、水添ニトリルゴム、クロロプレングム、エチレンプロピレングム、塩素化ポリエチレン、クロロスルホン化ポリエチレン、ブチルゴム、ハロゲン化ブチルゴム、フッ素ゴム、ウレタンゴム、シリコンゴムなどが挙げられる。

【0029】以上高分子マトリックスを構成するマトリックス材料として例示した中で特に好ましいものとしては、シリコンゴム、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、ポリイミド、ビスマレイミド樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル、熱可塑性エラストマーが挙げられる。また、その中でもさらに好ましいものとしては、シリコンゴム、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリウレタン、熱可塑性エラストマーが挙げられる。

【0030】次に、上記のように構成された熱伝導性シートの製造方法を説明する。本実施形態の熱伝導性シートは、炭素短繊維とマトリックス材料の混合物をシート状に成形し、それを炭素短繊維が厚み方向に配向した状態で硬化させることによって作製される。なお、マトリックス材料が硬化性樹脂又は架橋ゴムである場合、その硬化の方法は熱硬化に限定されるものでなく、光硬化や湿気硬化など、熱硬化以外の方法であってもよい。

【0031】炭素短繊維とマトリックス材料を混合する際には、ブレンダー、ミキサー、ロール、押出機などの混合・混練装置を使用してもよい。炭素短繊維とマトリックス材料の混合物をシート状に成形するための手法としては、バーコート法、ドクターブレード法、Tダイによる押出成形法、カレンダー成形法、プレス成形法、射

出成形法、注型成形法、トランスファー成形法、ブロー成形法などが挙げられるが、特に限定されない。また前記混合物が液状である場合には塗装法、印刷法、ディスペンサー法、ポットティング法などの方法でもよい。

【0032】炭素短繊維を配向させる手法としては、流動場又はせん断場を利用した方法、磁場又は電場を利用した方法など特に限定されないが、磁場又は電場を利用した方法が好ましい。ここで、磁場又は電場を利用した方法とは、硬化前の炭素短繊維とマトリックス材料の混合物に対し外部から磁場又は電場を印加して炭素短繊維を磁力線又は電力線と平行に配向させる方法である。

【0033】あるいは、炭素短繊維が厚み方向に配向した本実施形態の熱伝導性シートは、次のように製造してもよい。すなわち、まずマトリックス材料で基層を形成し、その基層の表面に炭素短繊維を静電植毛法によって植毛した後、植毛された炭素短繊維が埋まるように基層の上にさらにマトリックス材料を積層させる。このように静電植毛を利用することによっても、炭素短繊維が厚み方向に配向した熱伝導性シートを得ることができる。

【0034】本実施形態によって得られる効果について、以下に記載する。

・ 本実施形態の熱伝導性シートによれば、回折ピークの強度の比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ が10以下となるように炭素短繊維の配向の度合いが規定されているので、厚み方向において優れた熱伝導性を発揮することができる。また、この比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ を1以下とすれば、熱伝導性シートの厚み方向における熱伝導性を向上させることができ、0.2以下とすれば、同熱伝導性をさらに向上させることができる。

【0035】・ 熱伝導性シートの硬さをショアーA硬度で70以下とすれば、応力緩和性及び追従性に優れた熱伝導性シートを得ることができる。また、この硬さをショアーA硬度で40以下とすれば、上記の効果を一段と高めることができ、アスカーC硬度で30以下とすれば、上記の効果をさらに高めることができる。

【0036】・ 熱伝導性シートの厚みを20 μ m以上とすれば、厚みが過小なことに起因して熱伝導性シートの製造や取扱いが困難化するのを防止することができる。また、この厚みを100 μ m以上とすれば、上記の効果を一段と高めることができる。

【0037】・ 熱伝導性シートの厚みを10mm以下とすれば、厚みが過大なことに起因して熱伝導性シートの熱伝導性が低下するのを防止することができる。また、この厚みを5mm以下とすれば、上記の効果を一段と高めることができる。

【0038】・ 熱伝導性シートの厚み方向における熱抵抗値を0.3 $^{\circ}$ C/W以下とすれば、熱伝導性シートの厚み方向における熱伝導性を向上させることができる。

・ 熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維を黒鉛化炭素短繊維とすれば、黒鉛化炭素短繊維自身が熱伝導性に優

れることから、熱伝導性シートの熱伝導性を向上させることができる。

【0039】・ 熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維の平均直径を $5\mu\text{m}$ 以上とすれば、その平均直径が過小なことに起因して炭素短繊維の配向が困難化するのを防止することができる。

【0040】・ 炭素短繊維の平均直径を $20\mu\text{m}$ 以下とすれば、生産性の高い炭素短繊維を使用できるのでコスト的に有利である。

・ 熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維の平均長さを $5\mu\text{m}$ 以上とすれば、平均長さが過小なことに起因して炭素短繊維の生産性が低下したり製造過程での取扱いが困難化したりするのを防止することができる。

【0041】・ 炭素短繊維の平均長さを $800\mu\text{m}$ 以下とすれば、その平均長さが過大なことに起因して炭素短繊維の配向が困難化するのを防止することができる。

・ 熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維の繊維軸方向における熱伝導率を $200\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上とすれば、熱伝導性シートの熱伝導性を向上させることができる。また、この熱伝導率を $400\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上とすれば上記の効果を一段と高めることができ、 $1000\text{W}/\text{m}\cdot\text{K}$ 以上とすれば、上記の効果をさらに高めることができる。

【0042】・ 熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維の量を、マトリックス材料100重量部に対して5重量部以上とすれば、その量が過小なことに起因して熱伝導性シートの熱伝導性が低下するのを防止することができる。

【0043】・ 炭素短繊維の量を、マトリックス材料100重量部に対して400重量部以下とすれば、炭素短繊維とマトリックス材料の混合物の粘度が増大することに起因して炭素短繊維の配向が困難化するのを防止することができる。また、この炭素短繊維の量を200重量部以下とすれば、上記の効果を一段と高めることができる。

【0044】・ 熱伝導性シートにおけるマトリックスを構成するマトリックス材料を熱可塑性樹脂、熱可塑性エラストマー、硬化性樹脂及び架橋ゴムから選ばれる少なくとも一種とすれば、良好な成形加工性を得ることができる。

【0045】・ マトリックス材料を、シリコーンゴム、エポキシ樹脂、ポリウレタン、不飽和ポリエステル、ポリイミド、ビスマレイミド樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、フッ素樹脂、ポリフェニレンエーテル又は熱可塑性エラストマーとすれば、耐熱性などの温度特性及び電気的信頼性に優れた熱伝導性シートが得られる。また、マトリックス材料を、シリコーンゴム、エポキシ樹脂、ポリイミド、ポリウレタン又は熱可塑性エラストマーとすれば、上記の効果を一段と高めることができる。

【0046】・ 熱伝導性シートの製造の際、磁場又は

電場を利用して炭素短繊維を配向させるようにすれば、炭素短繊維を確実に一定方向に配向させることができる。また、静電植毛を利用して炭素短繊維を配向させるようにしても、同様に、炭素短繊維を確実に一定方向に配向させることができる。

【0047】なお、前記実施形態を次のように変更して構成することもできる。

・ 前記実施形態では本発明をシート形状のものに具体化したしたが、シート形状以外のものに具体化してもよい。

【0048】・ 前記実施形態では本発明を熱伝導性シートに具体化したしたが、放熱板、配線基板、半導体パッケージング用部材、ヒートシンク、ヒートスプレッド、筐体等に具体化してもよい。

【0049】なお、配線基板に具体化する場合、マトリックス材料は、フッ素樹脂、熱硬化型ポリフェニレンエーテル、熱硬化型変性ポリフェニレンエーテル、オレフィン系樹脂、ベンゾシクロブテン樹脂、ポリイミド、フッ素化ポリイミド、ポリベンザゾール又はフッ素化ポリベンザゾールが好ましい。このようにすれば、誘電率及び誘電正接が小さく、なおかつ、高周波領域での特性が良好な配線基板を提供することができる。

【0050】・ 熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維の配向方向は必ずしも厚み方向でなくともよく、任意の方向に変更してよい。

・ 前記実施形態における回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ に代わって、 (100) 面の回折ピークの強度 $I_{(100)}$ と (002) 面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ との比 $I_{(002)}/I_{(100)}$ でもって熱伝導性シートにおける炭素短繊維の配向の度合いを規定するようにしてもよい。その場合、回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(100)}$ は10以下であり、1以下が好ましく、0.2以下がより好ましい。ただし、この比 $I_{(002)}/I_{(100)}$ も、通常0.01以上の値をとる。なお、 (100) 面は、 (110) 面と同様、基底面(c面)に相当する (002) 面に対して直交し、繊維軸方向に平行している。そのため、この回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(100)}$ も、熱伝導性シートにおける炭素短繊維の配向の度合いを示す指標となる。

【0051】・ 前記実施形態の高分子マトリックスを、金属マトリックス、セラミックマトリックス又は炭素マトリックスに変更してもよい。金属マトリックスを構成するマトリックス材料の具体例としては、アルミニウム、銅、及びそれらを含む合金などが挙げられる。また、セラミックマトリックスを構成するマトリックス材料としては、酸化アルミニウム、窒化アルミニウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素、窒化ホウ素、及びそれらの前駆体などが挙げられる。炭素マトリックスを構成するマトリックス材料の具体例としては、炭素、黒鉛などが挙げられる。

【0052】・ 熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維

として、表面処理を施したものの、すなわち、電解酸化などの酸化処理、あるいはカップリング剤やサイジング剤による処理などを施したものをを用いるようにしてもよい。このようにすれば、マトリックス材料との濡れ性及び充填性を向上させたりマトリックスと炭素短繊維界面の剥離強度を改良したりすることができる。

【0053】熱伝導性シートに含まれる炭素短繊維として、金属、セラミックス、有機高分子等で表面が被覆されたものをを用いるようにしてもよい。炭素短繊維の表面を金属等で被覆する手法としては、例えば無電解メッキ法、電解メッキ法、真空蒸着法、スパッタリング法、イオンプレーティング法などの物理的蒸着法のほか、化学的蒸着法、塗装法、浸漬法、あるいは微細粒子を機械的に固着させるメカノケミカル法などが挙げられる。ただし、ここでいう「金属等で表面が被覆された炭素短繊維」とは、表面の一部又は全部が金属等で被覆された炭素短繊維だけでなく、表面に金属等が付着した炭素短繊維をも含む。

【0054】例えばニッケルやフェライトなどの強磁性体で炭素短繊維の表面を被覆した場合には、熱伝導性シートの製造の際に磁場を利用することによって効果的に炭素短繊維を配向させることができる。一方、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、水酸化アルミニウムあるいは有機高分子などの電気絶縁体で被覆した場合には、熱伝導性シートの製造の際に電場又は静電植毛を利用することによって効果的に炭素短繊維を配向させることができる。

【0055】前記実施形態の熱伝導性シートを、二種以上の炭素短繊維を含む構成にしてもよい。例えば黒鉛化炭素短繊維と非黒鉛化炭素短繊維を含む構成、あるいは二種以上の黒鉛化炭素短繊維を含む構成、あるいは二種以上の非黒鉛化炭素短繊維を含む構成にしてもよい。

【0056】前記実施形態の熱伝導性シートを、金属、セラミックス、炭素短繊維を除く炭素など、炭素短繊維及びマトリックス材料以外の成分を含む構成に変更してもよい。前記金属としては、銀、銅、金などが挙げられ、前記セラミックスとしては、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、水酸化アルミニウムなどが挙げられる。また、前記炭素短繊維を除く炭素としては、球状、ビーズ状、ウィスカー形状、鱗片状、扁平状、コイル状、単層或多層のチューブ状など非繊維形状の黒鉛化炭素又は非黒鉛化炭素、あるいはメソカーボンマイクロビーズ、あるいはポリイミド、ポリアミド、ポリベンザゾールなどの高分子を2400℃以上の高温で熱処理して得られる非繊維形状の黒鉛化炭素又は非黒鉛化炭素などが挙げられる。またその他には、金属被覆樹脂などの熱伝導性充填剤、揮発性の有機溶剤、反応性可塑剤な

ど、従来熱伝導性成形体で使用されているものを含む構成にしてもよい。

【0057】これらのうち単層カーボンナノチューブを添加した場合には、単層カーボンナノチューブ自体も熱伝導性に優れることから、熱伝導性シートの熱伝導性を向上させることができ、特に単層カーボンナノチューブも炭素短繊維と同様に配向させれば、熱伝導性シートの熱伝導性をより一層向上させることができる。一方、酸化アルミニウム、酸化マグネシウム、窒化ホウ素、窒化アルミニウム、窒化ケイ素、炭化ケイ素、水酸化アルミニウムなど電気絶縁性の熱伝導性充填剤を添加した場合には、電気絶縁性が要求される用途において好適に使用することができる熱伝導性シートを提供することができる。また、揮発性の有機溶剤、反応性可塑剤を添加した場合には、炭素短繊維とマトリックス材料の混合物の粘度を低下させることができる。

【0058】

【実施例】次に、実施例及び比較例を挙げて本発明をさらに具体的に説明する。

（組成物Aの調製）付加型の液状シリコーンゴム（GE東芝シリコーン株式会社製TSE3070）100重量部とピッチ系の炭素短繊維（株式会社ベトカ製メルブロンミルド）110重量部を混合し、減圧脱泡して組成物Aを調製した。ただし、ここで用いた炭素短繊維は、平均繊維長さが100 μ m、平均直径が9 μ m、繊維軸方向における熱伝導率が1000W/m \cdot Kである。

【0059】（実施例1）上記組成物Aをシート状に成形し、超電導磁石を用いて磁束密度10テスラの磁場を印加して炭素短繊維を厚み方向に十分に配向させた後に、加熱して硬化させることによって、縦20mm \times 横20mm \times 厚み1mmの熱伝導性シートを作製した。

【0060】（実施例2）上記組成物Aをシート状に成形し、超電導磁石を用いて磁束密度6テスラの磁場を印加して炭素短繊維を厚み方向に十分に配向させた後に、加熱して硬化させることによって、縦20mm \times 横20mm \times 厚み1mmの熱伝導性シートを作製した。

【0061】（比較例1）上記組成物Aをシート状に成形したものを加熱して硬化させることによって、縦20mm \times 横20mm \times 厚み1mmの熱伝導性シートを作製した。

【0062】（比較例2）上記組成物Aをシート状に成形し、超電導磁石を用いて磁束密度2テスラの磁場を印加して炭素短繊維を厚み方向にある程度配向させた後に、加熱して硬化させることによって、縦20mm \times 横20mm \times 厚み1mmの熱伝導性シートを作製した。

【0063】（組成物Bの調製）液状エポキシ樹脂（スリーボンド株式会社製）100重量部とピッチ系の炭素短繊維（アモコ社製K1100X）40重量部と窒化ホウ素粉末（昭和電工株式会社製UHP-EX）10重量部を混合し、減圧脱泡して組成物Bを調製した。ただ

し、ここで用いた炭素短繊維は、平均繊維長さが100 μm 、平均直径が10 μm 、繊維軸方向における熱伝導率が1050 W/m \cdot Kである。

【0064】(実施例3) 上記組成物Bをシート状に成形し、超電導磁石を用いて磁束密度10テスラの磁場を印加して炭素短繊維を厚み方向に充分に配向させた後に、加熱して硬化させることによって、縦20mm \times 横20mm \times 厚み1mmの熱伝導性シートを作製した。

【0065】(比較例3) 上記組成物Bをシート状に成形し、超電導磁石を用いて磁束密度1テスラの磁場を印加して炭素短繊維を厚み方向にある程度配向させた後に、加熱して硬化させることによって、縦20mm \times 横20mm \times 厚み1mmの熱伝導性シートを作製した。

【0066】(組成物Cの調製) N-メチルピロリドンを含むポリイミドワニス(宇部興産株式会社製ユピファインST、固形分濃度18.5%)100重量部(固形分換算)と炭素短繊維(日本グラファイトファイバー株式会社製)40重量部と球状酸化アルミニウム粉末(昭和電工株式会社製A20、平均粒径30 μm)40重量部を混合して組成物Cを調製した。ただし、ここで用いた炭素短繊維は、無電解メッキによって強磁性ニッケルで表面が被覆されたものであり、平均繊維長さが25 μm 、平均直径が10 μm 、繊維軸方向における熱伝導率が1000 W/m \cdot Kである。

【0067】(実施例4) 上記組成物Cを縦20mm \times 横20mm \times 厚み40mmのブロック状に成形し、永久磁石を用いて磁束密度0.5テスラの磁場を印加して炭素短繊維を厚み方向に充分に配向させた後に、N-メチルピロリドンを除去するとともに加熱して硬化させることによって、ブロック状の熱伝導性成形体を作製した。そして、その熱伝導性成形体をスライスして、厚み方向に炭素短繊維が配向した縦20mm \times 横20mm \times 厚み200 μm の熱伝導性シートを作製した。

【0068】(比較例4) 上記組成物Cを縦20mm \times 横20mm \times 厚み40mmのブロック状に成形し、永久磁石を用いて磁束密度0.1テスラの磁場を印加して炭素短繊維を厚み方向にある程度配向させた後に、N-メチルピロリドンを除去するとともに加熱して硬化させることによって、ブロック状の熱伝導性成形体を作製した。そして、その熱伝導性成形体をスライスして、厚み方向に炭素短繊維が配向した縦20mm \times 横20mm \times 厚み200 μm の熱伝導性シートを作製した。

【0069】(実施例5) 付加型の液状シリコンゴム(GE東芝シリコン株式会社製TSE3070)を離型フィルム上にスクリーン印刷して厚さ60 μm の基層を形成し、その基層の表面に静電植毛法によってピッチ系の炭素短繊維(アモコ社製K1100X)を植毛した。続いて、植毛された炭素短繊維が埋まるように基層の上に付加型の液状シリコンゴム(同上)をさらに積層した後、加熱して硬化させることによって、厚さ50

0 μm の熱伝導性シートを作製した。ただし、ここで用いた炭素短繊維は、平均繊維長さが150 μm 、平均直径が10 μm 、繊維軸方向における熱伝導率が1050 W/m \cdot Kである。また、得られた熱伝導性シートにおける炭素短繊維の含有量は、シリコンゴム100重量部に対して8重量部である。

【0070】(比較例5) 付加型の液状シリコンゴム(GE東芝シリコン株式会社製TSE3070)を離型フィルム上にスクリーン印刷して厚さ60 μm の基層を形成した。続いて、その基層の上に、付加型の液状シリコンゴム(同上)100重量部とPAN系の炭素短繊維(三菱化学株式会社製K1352U)8重量部の混合物を積層した。そして、これを加熱して硬化させることによって、厚さ500 μm の熱伝導性シートを作製した。ただし、ここで用いた炭素短繊維は、平均繊維長さが150 μm 、平均直径が10 μm 、繊維軸方向における熱伝導率が140 W/m \cdot Kである。

【0071】以上の実施例1~5及び比較例1~5の各例で得られた熱伝導性シートについて、シートの厚み方向における熱抵抗、及び同厚み方向に沿ってX線を照射したときのX線回折図における回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 、 $I_{(002)}/I_{(100)}$ をそれぞれ求めた。その結果を下記表1に示すとともに、各例における熱抵抗と回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ との相関を図1に示す。ただし、図1中の○内の数字は実施例の番号を、△内の数字は比較例の番号を示す。また、実施例1、2及び比較例3の各例で得られた熱伝導性シートについては、X線回折図を図2~4に示す。

【0072】なお、熱抵抗、回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ 、 $I_{(002)}/I_{(100)}$ はそれぞれ次のようにして求めた。熱抵抗については、TO-3型トランジスタと銅板の間に熱伝導性シートを挟んでトランジスタを30ワットで加熱したときに、トランジスタの温度と銅板の温度を測定し、次式により算出した。熱抵抗(°C/W) = [トランジスタの温度(°C) - 銅板の温度(°C)] / 電力(W)

一方、回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(110)}$ については、熱伝導性シートを治具に貼りつけ、X線回折装置(マックスサイエンス株式会社製MXP-18)を使用し、CuK α 線で30kV、15mAの条件で2 θ 、0~90°をスキニングした。そして、炭素の約26°の(002)面と約77°の(110)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ 、 $I_{(110)}$ をそれぞれ測定して算出した。また、回折ピークの強度の比 $I_{(002)}/I_{(100)}$ については、同様にして炭素の約26°の(002)面と約42°の(100)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ 、 $I_{(100)}$ をそれぞれ測定して算出した。

【0073】

【表1】

	配合成分			磁束密度 (テスラ)	熱抵抗 (°C/W)	$I_{(002)} / I_{(110)}$	$I_{(002)} / I_{(100)}$
	マトリックス	炭素短繊維	その他				
実施例 1	シリコーンゴム 100 重量部	110 重量部	—	10	0.20	0.07	0.09
実施例 2	シリコーンゴム 100 重量部	110 重量部	—	6	0.28	0.40	0.58
比較例 1	シリコーンゴム 100 重量部	110 重量部	—	—	0.95	67.0	101.6
比較例 2	シリコーンゴム 100 重量部	110 重量部	—	2	0.45	17.0	38.5
実施例 3	エポキシ樹脂 100 重量部	40 重量部	窒化ホウ素 10 重量部	10	0.22	0.18	0.21
比較例 3	エポキシ樹脂 100 重量部	40 重量部	窒化ホウ素 10 重量部	1	0.52	12.5	22.8
実施例 4	ポリイミドニス 100 重量部	40 重量部	球状アルミナ 40 重量部	0.5	0.22	0.95	2.18
比較例 4	ポリイミドニス 100 重量部	40 重量部	球状アルミナ 40 重量部	0.1	1.02	47.5	98.3
実施例 5	シリコーンゴム 100 重量部	8 重量部	—	—	0.15	0.12	0.19
比較例 5	シリコーンゴム 100 重量部	8 重量部	—	—	0.62	90.7	205.5

【0074】表1及び図1に示すように、回折ピークの強度の比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ が10を超える比較例1～5に比べて、比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ が10以下である実施例1～5では、熱抵抗が小さくなる結果が得られた。このことから、実施例1～5の熱伝導性シートは、比較例1～5の熱伝導性シートよりも熱伝導性に優れることが示された。

【0075】また、回折ピークの強度の比 $I_{(002)} / I_{(100)}$ に着目した場合、比較例1～5はいずれも10を上回るのに対し、実施例1～5はいずれも10以下という結果になった。このことから、比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ に代えて、比 $I_{(002)} / I_{(100)}$ を規定することによっても熱伝導性シートの熱伝導性の改善を図ることが可能なことがわかる。

【0076】次に、前記実施形態から把握できる技術的思想について以下に記載する。

炭素短繊維がマトリックス中に一定方向に配向した熱伝導性成形体において、炭素短繊維の配向方向に沿ってX線を照射したときのX線回折図における炭素の(100)面の回折ピークの強度 $I_{(100)}$ と(002)面の回折ピークの強度 $I_{(002)}$ との比 $I_{(002)} / I_{(100)}$ が10以下であることを特徴とする熱伝導性成形体。このように構成すれば、回折ピークの強度の比 $I_{(002)} / I_{(100)}$ を規定することによって、優れた熱伝導性を有する熱伝導性成形体を提供することができる。

【0077】(定義) 本明細書において、「炭素短繊維の配向方向に沿ってX線を照射する」とは、炭素短繊維が実質的に配向している方向、すなわち大半の炭素短

繊維が配向している方向に沿ってX線を照射すること意味する。

【0078】

【発明の効果】以上詳述したように、本発明によれば次のような効果を奏する。請求項1から請求項8に記載の発明によれば、回折ピークの強度の比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ を規定することによって、優れた熱伝導性を有する熱伝導性成形体を提供することができる。

【0079】請求項2に記載の発明によれば、炭素短繊維を確実に容易に一定方向に配向させることができる。請求項3、請求項4及び請求項8に記載の発明によれば、特に優れた熱伝導性を有する熱伝導性成形体を提供することができる。

【0080】請求項6に記載の発明によれば、良好な成形加工性を有する熱伝導性成形体を提供することができる。請求項7に記載の発明によれば、炭素短繊維の含有量が過少なことに起因して熱伝導性シートの熱伝導性が低下するのを防止することができる。また、炭素短繊維とマトリックス材料の混合物の粘度が増大することに起因して炭素短繊維の配向が困難化するのを防止することができる。

【図面の簡単な説明】

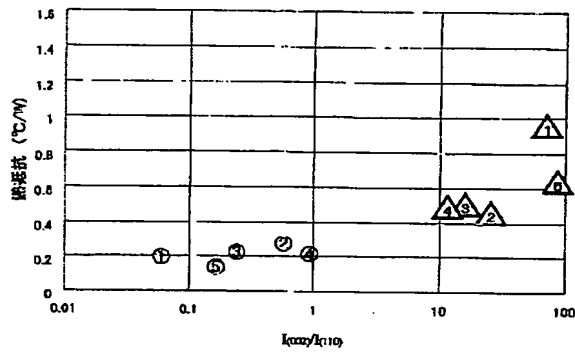
【図1】 熱抵抗と回折ピークの強度の比 $I_{(002)} / I_{(110)}$ の相関を示すための図。

【図2】 実施例1の熱伝導性シートのX線回折図。

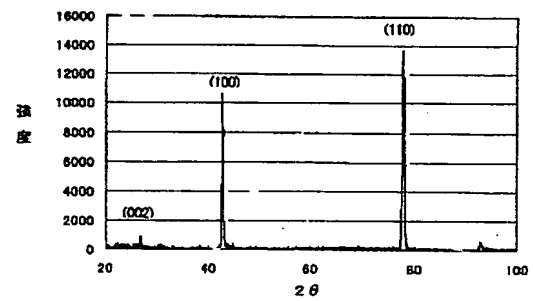
【図3】 実施例2の熱伝導性シートのX線回折図。

【図4】 比較例1の熱伝導性シートのX線回折図。

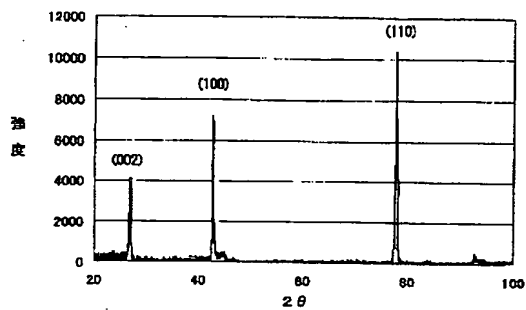
【図1】



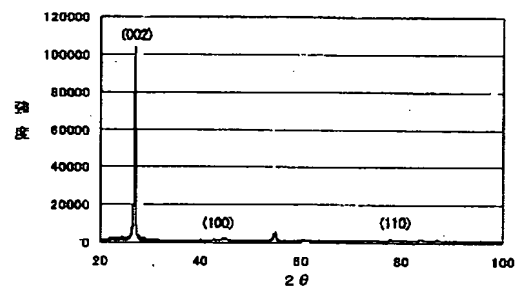
【図2】



【図3】



【図4】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷
H 05 K 7/20
// C 08 L 101:00

識別記号

F I
C 04 B 35/80
35/52

(参考)

B
E

(72)発明者 舘田 伸哉
東京都北区田端5丁目10番5号 ポリマテ
ック 株式会社R&Dセンター内
(72)発明者 木村 恒久
東京都調布市柴崎2-18-2 エクセルハ
イツ301号
(72)発明者 山登 正文
東京都八王子市南大沢5-7-10-302

Fターム(参考) 4F071 AA11 AA12X AA14X AA15
AA15X AA20 AA20X AA21
AA22 AA22X AA24 AA25
AA26 AA27 AA28 AA28X
AA29 AA32 AA33 AA34 AA34X
AA40 AA41 AA42 AA45 AA46
AA49 AA50 AA51 AA53 AA54
AA56 AA60 AA60X AA62
AA64 AA65 AA67 AA77 AA78
AB03 AD01 AE17 AF44 AH12
AH17 BB01 BB04 BB05 BB06
BB13 BC01
4F072 AA02 AA07 AA08 AB10 AB18
AB22 AD02 AD04 AD05 AD06
AD07 AD08 AD09 AD12 AD13
AD23 AD37 AD38 AD41 AD42
AD43 AD44 AD45 AD47 AH31
AH48 AH52 AK05 AK14 AK15
AK16 AK20 AL11 AL16
4G132 AA01 AA72 AB01 CA01 CA06
GA13
4K020 AA04 AB00
5E322 FA04

This Page is Inserted by IFW Indexing and Scanning Operations and is not part of the Official Record.

BEST AVAILABLE IMAGES

Defective images within this document are accurate representations of the original documents submitted by the applicant.

Defects in the images include but are not limited to the items checked:

- ☐ **BLACK BORDERS**
- ☐ **IMAGE CUT OFF AT TOP, BOTTOM OR SIDES**
- ☒ **FADED TEXT OR DRAWING**
- ☒ **BLURRED OR ILLEGIBLE TEXT OR DRAWING**
- ☐ **SKEWED/SLANTED IMAGES**
- ☐ **COLOR OR BLACK AND WHITE PHOTOGRAPHS**
- ☐ **GRAY SCALE DOCUMENTS**
- ☐ **LINES OR MARKS ON ORIGINAL DOCUMENT**
- ☐ **REFERENCE(S) OR EXHIBIT(S) SUBMITTED ARE POOR QUALITY**
- ☐ **OTHER:** _____

IMAGES ARE BEST AVAILABLE COPY.

As rescanning these documents will not correct the image problems checked, please do not report these problems to the IFW Image Problem Mailbox.